

<b>Requested document:</b>	<b><a href="#">JP7308560 click here to view the pdf document</a></b>
----------------------------	--

## **POLYGLYCERIN FRACTIONAL MATTER, ITS FATTY ACID ESTER AND ITS PRODUCTION**

Patent Number:

Publication date: 1995-11-28

Inventor(s): AOI NOBUYUKI

Applicant(s): TAIYO KAGAKU KK

Requested Patent: ☐ [JP7308560](#)

Application Number: JP19940131336 19940520

Priority Number(s): JP19940131336 19940520

IPC Classification: C11D1/66; B01F17/42; C07C67/08; C07C69/33

EC Classification:

Equivalents: JP3717193B2

---

### **Abstract**

**PURPOSE:** To produce a surfactant capable of producing a completely solubilized matter and a stably emulsified matter in food, cosmetics, pharmaceuticals and industrial field. **CONSTITUTION:** A polyglycerin ester prepared by the esterification of polyglycerin, obtained by removing low-molecular-weight polymerized matter from a polyglycerin reaction product, with fatty acid is suitable for the production of the completely solubilized matter and the stably emulsified matter and the production of a product impossible higher to becomes possible.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-308560

(43) 公開日 平成7年(1995)11月28日

(51) IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 F 17/42				
C 0 7 C 67/08				
69/33		9546-4H		
// C 1 1 D 1/66				

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-131336

(22) 出願日 平成6年(1994)5月20日

(71) 出願人 000204181

太陽化学株式会社

三重県四日市市赤堀新町9番5号

(72) 発明者 育井 暢之

三重県四日市市赤堀新町9番5号 太陽化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 ポリグリセリン分画物とその脂肪酸エステルおよびその

製造方法

(57) 【要約】

【目的】 食品、化粧品、医薬品および工業分野において完全な可溶化物や安定な乳化物の製造が可能となる界面活性剤を提供する。

【構成】 ポリグリセリン反応物の低分子重合物を除去して得られたポリグリセリンとそれに続く脂肪酸とのエステル化により得られるポリグリセリンエステルは、完全な可溶化物や安定な乳化物の製造に適し、今まで不可能であった製品の製造が可能となる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリグリセリン反応物の低分子反応物を除去して得られたポリグリセリン分画物とそれに続く脂肪酸とのエステル化により得られるその脂肪酸エステルおよびその製造方法。

【請求項2】 重合度2以下の低分子反応物を10%以下に減少させることを特徴とする請求項1記載のポリグリセリン分画物とその脂肪酸エステルおよびその製造方法。

【請求項3】 重合度3以下の低分子反応物を30%以下に減少させることを特徴とする請求項1記載のポリグリセリン分画物とその脂肪酸エステルおよびその製造方法。

【請求項4】 分子蒸留によって低分子反応物を除去することを特徴とする請求項1～3記載のポリグリセリン分画物とその脂肪酸エステルおよびその製造方法。

【請求項5】 水蒸気をキャリアーとして使用する減圧蒸留によって低分子反応物を除去することを特徴とする請求項1～3記載のポリグリセリン分画物とその脂肪酸エステルおよびその製造方法。

【請求項6】 疑似移動床型液体クロマトグラフィーによって低分子反応物を除去することを特徴とする請求項1～3記載のポリグリセリン分画物とその脂肪酸エステルおよびその製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は表面張力を低下させる能力の高いポリグリセリン脂肪酸エステルおよびその原料として用いるポリグリセリン分画物の製造方法に関するもので、本発明によって得られるポリグリセリン脂肪酸エステルは乳化、可溶化、分散、洗浄、防食、潤滑、帯電防止、ぬれなどの目的で食品添加物、化粧品用、医薬用及び工業用の界面活性剤として利用できる。

【0002】

【従来の技術】乳化または可溶化剤として従来、種々の化合物、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の酸化エチレン系の非イオン界面活性剤、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル（ポリグリセリン縮合リシノール酸エステルを含む）等の食品用界面活性剤が知られている。その中でもポリグリセリン脂肪酸エステルは人体、環境への安全性と、多種類の組成を得ることができ、汎用性が高いため最も有用な界面活性剤である。これらポリグリセリン脂肪酸エステルやポリグリセリン縮合リシノール酸エステルは原料の一つとして、グリセリンを苛性ソーダなどのアルカリ触媒の存在下、高温にて重合し、脱臭、脱色して得られたポリグリセリン反応物と脂肪酸を原料としてエステル化反応することによって製造されていた。また

2

はまたエピクロロヒドリン、グリシドール、グリセリンまたはポリグリセリンとエピクロロヒドリン、モノクロロヒドリン、ジクロロヒドリンまたはグリシドールを原料にして化学合成することによって得られた反応物をそのまま、または必要に応じて精製して使用されていた。これらポリグリセリン反応物は脱臭や未反応原料の除去の目的で加熱下、数Torrの減圧条件で窒素、水蒸気などの気体を通じたり、イオン交換樹脂、イオン交換膜などによって使用した触媒などイオン成分を除去したり、活性炭など吸着剤を用いて色成分、臭成分を除去したり、またはまた水素添加などにより還元処理をするなどして精製される。しかしこれらポリグリセリン反応物の処理は、それぞれポリグリセリン反応物の組成分布についてはなら影響を及ぼさないものであった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】市場に流通しているポリグリセリンは、水酸基価より計算した平均の重合度によってテトラグリセリン、ヘキサグリセリン、デカグリセリンと呼ばれている。しかし、実際には重合度1から10以上までの種々のグリセリン重合物の混合物である。一般にこれらポリグリセリンと脂肪酸を、エステル化反応によってエステルを合成する場合、グリセリンの重合度によってその反応性が異なり、低重合度のポリグリセリンが選択的にエステル化される。その結果、得られる反応生成物は意図するよりも多くの脂肪酸とのエステル結合をもつ低重合度のポリグリセリン脂肪酸エステルと、エステル結合を持たない未反応の高重合度のポリグリセリンの混合物となる。そのために本来有する乳化、可溶化力を発揮することができないものであった。例えばビタミンEなどの脂溶性のビタミン、カロテンといった有用物質を飲料に添加して製造する場合、既存の食品用界面活性剤では透明可溶化することができず、保存安定性の良い製品を製造することができなかった。また、他の界面活性剤、例えばポリオキシエチレンソルビタンエステルは医薬品や化粧品を製造する際に使用できるが、ビタミンEなどの脂溶性のビタミン、カロテンといった有用物質を飲料に添加して製造する場合、単独では十分な可溶化力がないため、エタノールなどの助剤を要する。そのため多量に飲用すると酩酊状態になり、特に若年者の場合に社会問題になっている。更には、化粧品業界では親水性の乳化剤としてポリオキシエチレン誘導体を使用されているが、皮膚刺激性など安全性に問題があり代替品が求められている。しかしながら、従来のポリグリセリン脂肪酸エステルやショ糖脂肪酸エステルでは、性能が不十分であり代替できないものである。特開平4-145046では金属酸化物触媒を用いて高品位のポリグリセリン脂肪酸エステルを製造する方法を開示しているが、この方法ではエステル分解や、着色は改善されるがポリグリセリンの分子量分布を特に制御することはできないので、得られるエステルは界面活性能

力が特に向上するものではない。特開昭61-187795、特開昭61-257191、特開昭61-257191、特開平3-151885では、ポリグリセリンをエステル化する際にリパーゼを用いて製造する方法を開示しているが、この方法もまた界面活性能力が向上するものではない。特開昭63-23837、特開平3-81252では、エステル化した後溶媒分別により未反応のポリグリセリンを除去して界面活性能力を向上しようと試みているが、この方法では工程が複雑になり、また、収率が低い実用性に供することができない。

【0004】

【課題を解決するための手段】従来ポリグリセリン反応物の低分子反応物を除去することの工業的な意味が認識されていなかったことと、ポリグリセリンの物理特性として高粘度であり、沸点が高く取り扱いが困難であったため特に研究されてこなかった。そのため鋭意研究を行った結果、ポリグリセリン反応物中の低分子反応物を除去するには分子蒸留、水蒸気をキャリアーとする減圧蒸留または液体クロマトグラフィーを行うことによって製造することができることを見出した。さらには、これらポリグリセリン分画物、を原料として得られるポリグリセリン脂肪酸エステルは、優れた界面活性能力を有することも見出し本発明を完成するに至った。即ち、本発明はポリグリセリン反応物中の低分子反応物を、除去して得られたポリグリセリン分画物とそれに続く脂肪酸とのエステル化により得られるポリグリセリン脂肪酸エステルおよびその製造方法に関し、詳しくは重合度2以下の低分子反応物を10%以下、好ましくは1%以下に減少させる、または重合度3以下の低分子反応物を30%以下、好ましくは1%以下に減少させたポリグリセリン分画物とそれに続く脂肪酸とのエステル化により得られる脂肪酸エステルおよびその製造方法に関するものである。

【0005】以下詳細に本発明を説明する。本発明の界面活性剤とは親油性物質と親水性物質を混合する際に安定化の目的で添加する物質で、強い界面活性能を持つものである。これらの物質はその分子内に親油性の官能基と親水性の官能基の両方を有するもので、界面張力や表面張力を低下させる能力を持つ。本発明のポリグリセリンとは、グリセリンを脱水縮合するなどして得られる重合度2以上のポリグリセリンで、分子内に水酸基とエーテル結合を有しておりその他の官能基を有しない物質であり、原料製法の如何を問わず同等の構造を有するものすべてを指すものである。本発明のポリグリセリン反応物は、通常グリセリンをアルカリ触媒下に常圧または減圧下に加熱して得られる。または、グリシドール、エビクロルヒドリン、モノクロロヒドリンなどを原料として合成、精製してもポリグリセリン反応物を得ることができる。更に、グリセリンもしくはその重合体の部分アル

ン化炭化水素を、原料にして脱ハロゲン化アルカリ金属塩反応によって得ることができる。これらポリグリセリン反応物は、未反応グリセリンなどの原料、重合度2のポリグリセリンや重合度3のポリグリセリン（本発明の低分子反応物）を多く含むものである。また、これらポリグリセリン反応物は脱臭や未反応原料の除去の目的で加熱下、数Torrの減圧条件で窒素、水蒸気などの気体を通じたり、イオン交換樹脂、イオン交換膜などによって使用した触媒などイオン成分を除去したり、活性炭など吸着剤を用いて色成分、臭成分を除去したり、またはまた水素添加などにより還元処理をするなどして精製してもよい。

【0006】従来、ポリグリセリンの重合度は、グリセリンを脱水縮合すると分子内の水酸基2モルがエーテル結合1モルに変換することに着目して、基準油脂試験法により水酸基価を測定して、その平均の重合度を計算したものと理解されてきた。これは、従来市場に供給されているポリグリセリンは、低分子から高分子まで広い分子量分布をもち、組成を数字で表わす際に複雑であり、また、本発明で述べるように、分子量分布と得られるエステルの界面活性能力に注目する知見がなかったためであった。しかしながら、この様な重合度の測定法を用いたのでは、これらポリグリセリンより得られるポリグリセリン脂肪酸エステルの特性を考えるうえで不適切である。よって本発明におけるポリグリセリンの重合度は、トリメチルシリル化、またはアセチル化などポリグリセリンを誘導体となし、その上でGC法（ガスクロマトグラフィー）にて分離定量を行ない面積法にて求めるものとした。GC法による分析は、例えばメチルシリコンなど低極性液相を化学結合せしめたフューズドシリカキャピラリー管を用いて100℃～250℃まで10℃/分の昇温分析を行えば、容易に実施することができる。また、ガスクロマトグラム上のピークの同定は、例えばガスクロマトグラフを二重収束マススペクトログラフに導入し、ケミカルアイオニゼーションなどの方法によりイオン化して測定し、次にその親イオンの分子量よりガスクロマトグラム上のピークの分子量を求め、更に化学式よりグリセリンの重合度を求めることにより簡単に行うことができる。本発明のポリグリセリン分画物とは、分子蒸留、水蒸気をキャリアーとする減圧蒸留または液体クロマトグラフィーを、行うことによって得られるポリグリセリン反応物中の低分子反応物を除去または減少せしめたポリグリセリンである。このポリグリセリン分画物は、前述したように分子量分布は狭いほうが好ましく、とくに低重合度のポリグリセリンは、大きな悪影響を及ぼすのでとくに少なくする必要があるため重合度2以下のポリグリセリンを、10%以下、好ましくは1%以下に減少させる、または重合度3以下のポリグリセリンを、30%以下、好ましくは3%以下に減少させたポリグリセリンである。

5

【0007】本発明の分子蒸留とは原料を伝熱面上に遠心力、ブラシまたはロールにて薄膜状に延ばし、蒸発した分子同士が衝突しづらいように伝熱面の近く100cm以下、好ましくは50cm以下、更に好ましくは25cm以下の距離に凝縮面を設置した装置中で高真空下、高温の条件にて物質の蒸気圧の差を利用して分離、分画する技術である。本発明の分子蒸留の条件すなわち0.01~2torrの真空度で、好ましくは0.01~1torrの真空度で、更に好ましくは0.01~0.5torrの真空度で、150℃~300℃の高温で、好ましくは180℃~280℃の高温で、更に好ましくは220℃~260℃の高温で蒸留を行うことによって、低分子反応物を除去したポリグリセリン分画物を得ることができる。本発明の水蒸気をキャリアーとした減圧蒸留とは公知の減圧蒸留装置、たとえば流下薄膜減圧蒸留装置、強制薄膜減圧蒸留装置、充填等搭濡れ壁型蒸留装置などを用いて、原料と向流に水蒸気を通過せしめるように設計された装置を用いて、高温、高真空下で蒸留を行う技術である。この際用いる水蒸気量は原料の供給量に対して0.01倍から10倍の範囲が好ましく、0.1倍から2倍が更に好ましい。温度条件は200℃~350℃が好ましく、さらに好ましくは240℃~300℃である。また、減圧条件は0.01torr~0.5torrが好ましく、更に好ましくは0.02~0.2torrである。

【0008】本発明の液体クロマトグラフィーとは、カラムに充填された固体粒子または液層を表面にコーティングした固体粒子と流出溶媒の2相のあいだに原料を通過せしめてその分配係数の差を利用して分離する装置であって、いかなる公知の方式の液体クロマトグラフィーであっても良い。たとえば流出溶媒を満たしたカラムに原料の一定量を供給し、その後流出溶媒を供給するシングルカラム方式、2~16本のカラムに、一定のタイミングにて所定のカラムに所定量の原料と流出溶媒を、連続または断続的にそれぞれ供給し、一定のタイミングにて所定のカラムから所定量の流出液を連続または断続的に抜き出す疑似移動床型方式またはその改良型が使用できる。液体クロマトグラフィーに使用するカラムに充填された固体粒子、または液層を表面にコーティングした固体粒子とはシリカ、アルミナ、活性炭、ポリアミド、クレイ、セライト、フロリジルなど吸着活性のある固体、またはその表面に酸性塩類、塩基性塩類、オレフィン類、ポリオレフィン、芳香族、ハロゲン化物やオキシジプロピオニトリル、シロキサン類、シリケートエステル類、グリコール類をコーティングしたり化学結合したりした固体、スチレン骨格またはアクリル骨格に官能基としてアミド基、アミン基、燐酸基、スルホン酸基、カルボン酸基またはそのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、塩酸塩、硫酸塩、燐酸塩、炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩、クエン酸塩などを有するイオン交換樹脂、ゼオラオト、モ

6

レキュラーシーブ、ポリスチレン、ポリデキストラン、ポリアクリルアミド、アガロースなどの分子篩やゲル排除型充填剤などである。また、本発明の流出溶媒とは常圧または加圧下にて液体または超臨界流体である溶媒または溶液であって、必要により塩濃度、水素イオン濃度、極性を調整または連続、段階的に変化させたもので炭酸ガス、水、メタノール・エタノール・プロパノール・イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン・メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル・酢酸メチル・蟻酸エチル・蟻酸メチルなどのエステル類またはその混合物、さらにはその燐酸塩類溶液、クエン酸塩類溶液などを例示することができる。ここで好ましくは疑似移動床型方式またはその改良型の装置を用いて、スチレン骨格にスルホン酸のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩を有するイオン交換樹脂をもちいて水を流出溶媒として用いる組み合わせ、またはアクリル骨格にスルホン酸のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩を有するイオン交換樹脂をもちいて水を流出溶媒として用いる組み合わせである。

【0009】また、分離効率を向上させたり、超臨界状態を維持したり、カラム中の液体の粘度を低下させるなどの目的で温度例えば(40~80℃)や圧力(例えば150気圧から400気圧)を制御してもよい。本発明の脂肪酸とは天然の動植物より抽出した油脂を加水分解し、分離してまたは分離せずに精製して得られるカルボキシル酸を官能基として含む物質の総称であって特に限定するものではない。または石油などを原料にして化学的に合成して得られる脂肪酸であってもよい。または、これら脂肪酸を水素添加などして還元したものや、水酸基を含む脂肪酸を縮重合して得られる縮合脂肪酸や、不飽和結合を有する脂肪酸を加熱重合して得られる重合脂肪酸であってもよい。オレイン酸、イソステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、カプリン酸、カプリル酸、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸、縮合リシノール酸、縮合12-ヒドロキシステアリン酸、カブロン酸、ヘプチル酸、ノニル酸、ウンデカン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、パルミトオレイン酸、ベヘン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、2エチルヘキシル酸またはこれら脂肪酸の混合物を例示することができる。これら脂肪酸の選択に当たっては求める製品の効果を勘案して適宜決めればよい。環境問題等を考慮するならば天然の動植物由来の脂肪酸が好ましくまた、経時安定性を望むならば不飽和二重結合を2以上有しない脂肪酸が好ましい。

【0010】本発明のポリグリセリン分画物と脂肪酸とは公知の方法によってエステル化される。例えばアルカリ触媒下、酸触媒下、または無触媒下にて、常圧または減圧下エステル化することができる。また、ポリグリセリン分画物と脂肪酸の仕込み量は製品の目的によって適

宜選択しなくてはならない。例えば親水性の界面活性剤を得ようとすればポリグリセリン分画物の水酸基価と脂肪酸の分子量から計算により等モルになるように重量を計算して仕込めばよく、親油性の界面活性剤を得ようとすれば脂肪酸のモル数を増加させればよい。得られたポリグリセリン脂肪酸エステルは製品の使用上の要求によって精製してもよい。精製の方法は公知のいかなる方法でもよく特に限定するものではない。たとえば、活性炭や活性白土などで吸着処理したり、水蒸気、窒素などをキャリアーガスとして用いて減圧下処理を行ったり、または酸やアルカリを用いて洗浄を行ったり、分子蒸留を行ったりして精製してもよい。または液液分配や吸着剤、樹脂、分子篩、ルーズ逆浸透膜、ウルトラフィльтраーション膜などを用いて未反応ポリグリセリンなどを分離除去するなどしてもよい。

【0011】本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルに他の成分を加えて製品の取扱いを容易にすることができる。例えば製品の粘度を低下させるためにエタノール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、水、液糖、油脂などの一種または二種以上を添加して溶解または乳化してもよい。または乳糖、デキストリンなどの多糖類やカゼイネートなど蛋白質を添加して粉末化してもよい。使用の目的によっては、本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルと、他の界面活性剤を、混合して界面活性剤製剤としてもよい。使用できる界面活性剤は、大豆レシチン、卵黄レシチン、菜種レシチンなどのレシチン、またはその部分加水分解物、カプリル酸モノグリセライド、カプリン酸モノグリセライド、ラウリン酸モノグリセライド、ミリスチン酸モノグリセライド、パルミチン酸モノグリセライド、ステアリン酸モノグリセライド、ベヘン酸モノグリセライド、オレイン酸モノグリセライド、エライジン酸モノグリセライド、リシノール酸モノグリセライド、縮合リシノール酸モノグリセライドなどのモノグリセライド、またはこれらのモノグリセライド混合物、または、これらモノグリセライドの酢酸、クエン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸など有機酸とのエステルである有機酸モノグリセライド、カプリル酸ソルビタンエステル、カプリン酸ソルビタンエステル、ラウリン酸ソルビタンエステル、ミリスチン酸ソルビタンエステル、パルミチン酸ソルビタンエステル、ステアリン酸ソルビタンエステル、ベヘン酸ソルビタンエステル、オレイン酸ソルビタンエステル、エライジン酸ソルビタンエステル、リシノール酸ソルビタンエステル、縮合リシノール酸ソルビタンエステルなどのソルビタン脂肪酸エステル、カプリル酸プロピレングリコールエステル、カプリン酸プロピレングリコールエステル、ラウリン酸プロピレングリコールエステル、ミリスチン酸プロピレングリコールエステル、パルミチン酸プロピレングリコールエステル、ステアリン酸プロピレングリコールエステル、ベヘン酸プロピレングリコールエ

ル、オレイン酸プロピレングリコールエステル、エライジン酸プロピレングリコールエステル、リシノール酸プロピレングリコールエステル、縮合リシノール酸プロピレングリコールエステルなどのプロピレングリコール脂肪酸エステル、カプリル酸ショ糖エステル、カプリン酸ショ糖エステル、ラウリン酸ショ糖エステル、ミリスチン酸ショ糖エステル、パルミチン酸ショ糖エステル、ステアリン酸ショ糖エステル、ベヘン酸ショ糖エステル、オレイン酸ショ糖エステル、エライジン酸ショ糖エステル、リシノール酸ショ糖エステル、縮合リシノール酸ショ糖エステルなどのショ糖脂肪酸エステルなどの非イオン界面活性剤や両性界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤などを例示することができる。以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

#### 【0012】

##### 【実施例】

##### 実施例1

後述する比較例1のポリグリセリン反応物を原料として0.4 torr、240℃の条件にて、分子蒸留を行いポリグリセリン分画物を得た。得られたポリグリセリン分画物について、トリメチルシリル化してガスクロマトグラフを用いて測定したところ、グリセリン8%、重合度2のポリグリセリン20%、重合度3のポリグリセリン38%、重合度4から11のポリグリセリン31%、重合度11より大きなポリグリセリン3%であった。1リットルの四ツロフラスコにリシノール酸500gと水酸化ナトリウム0.8gを入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら210℃で反応して縮合リシノール酸を得た。この縮合物の酸価は33.8であった。ここへ分子蒸留して得たポリグリセリン分画物60.5gを加え、窒素気流下で生成水を除去しながら250℃で反応してポリグリセリン縮合リシノール酸エステルを得た。

##### 【0013】実施例2

500ミリリットルの四ツロフラスコに、実施例1で得たポリグリセリン分画物210g、イソステアリン酸90gおよびリン酸三カリウム0.1gを入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら250℃で反応し、反応後0.3ミリリットルのリン酸を加えてポリグリセリンイソステアリン酸エステルを得た。

##### 実施例3

実施例1で得られたポリグリセリン分画物225.2gと、ステアリン酸74.2gから実施例2と全く同じ工程によりポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。

##### 【0014】実施例4

実施例1で得られたポリグリセリン分画物225.2gとオレイン酸74.2gから実施例2と全く同じ工程によりポリグリセリンオレイン酸を得た。

##### 実施例5

後述する比較例1のポリグリセリン反応物を原料として

9

0.4 torr、240℃の条件にて分子蒸留を行い、さらに0.2 torr、255℃の条件にてポリグリセリン分画物を得た。得られたポリグリセリン分画物の組成についてトリメチルシリル化してガスクロマトグラフを用いて測定したところ、グリセリン2%、重合度2のポリグリセリン5%、重合度3のポリグリセリン41%、重合度4から11のポリグリセリン48%、重合度11より大きなポリグリセリン4%であった。

【0015】1リットルの四ツ口フラスコにリシノール酸500gと水酸化ナトリウム0.8gを入れ、窒素気

#### 実施例6

500ミリリットルの四ツ口フラスコに実施例5で得たポリグリセリン分画物210g、イソステアリン酸90gおよびリン酸三カリウム0.1gを入れ、窒素気

#### 実施例7

実施例5で得られたポリグリセリン分画物225.2gとステアリン酸74.2gから実施例2と全く同じ工程によりポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。

#### 実施例8

実施例5で得られたポリグリセリン分画物225.2gとオレイン酸74.2gから実施例2と全く同じ工程によりポリグリセリンオレイン酸を得た。

#### 【0016】実施例9

後述する比較例1のポリグリセリン反応物を原料として0.08 torr、270℃にて1mg/分の水蒸気量にて流下薄膜減圧蒸留を行いポリグリセリン分画物を得た。得られたポリグリセリン分画物の組成についてトリメチルシリル化してガスクロマトグラフを用いて測定したところ、グリセリン3%、重合度2のポリグリセリン7%、重合度3のポリグリセリン33%、重合度4から11のポリグリセリン53%、重合度11より大きなポリグリセリン4%であった。1リットルの四ツ口フラスコにリシノール酸500gと水酸化ナトリウム0.8gを入れ、窒素気

#### 実施例10

500ミリリットルの四ツ口フラスコに実施例9で得た

10

ポリグリセリン分画物210g、イソステアリン酸90gおよびリン酸三カリウム0.1gを入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら250℃で反応し、反応後0.3ミリリットルのリン酸を加えてポリグリセリンイソステアリン酸エステルを得た。

#### 【0017】実施例11

実施例9で得られたポリグリセリン分画物225.2gとステアリン酸74.2gから実施例2と全く同じ工程によりポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。

#### 実施例12

実施例9で得られたポリグリセリン分画物225.2gとオレイン酸74.2gから実施例2と全く同じ工程によりポリグリセリンオレイン酸を得た。

#### 実施例13

後述する比較例1のポリグリセリン反応物を原料としてナトリウム型のスルホン酸基を有するイオン交換樹脂を充填したカラム4本を用いて疑似移動床型液体クロマトグラフィーを行いポリグリセリン分画物を得た。得られたポリグリセリン分画物の組成についてトリメチルシリル化してガスクロマトグラフを用いて測定したところ、グリセリン1%、重合度2のポリグリセリン4%、重合度3のポリグリセリン6%、重合度4から11のポリグリセリン75%、重合度11より大きなポリグリセリン11%であった。

【0018】1リットルの四ツ口フラスコにリシノール酸500gと水酸化ナトリウム0.8gを入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら210℃で反応して縮合リシノール酸を得た。この縮合物の酸価は33.8であった。ここへ得られたポリグリセリン分画物60.5gを加え、窒素気流下で生成水を除去しながら250℃で反応してポリグリセリン縮合リシノール酸エステルを得た。

#### 実施例14

500ミリリットルの四ツ口フラスコに実施例13で得たポリグリセリン分画物210g、イソステアリン酸90gおよびリン酸三カリウム0.1gを入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら250℃で反応し、反応後0.3ミリリットルのリン酸を加えてポリグリセリンイソステアリン酸エステルを得た。

#### 【0019】実施例15

実施例13で得られたポリグリセリン分画物225.2gとステアリン酸74.2gから実施例2と全く同じ工程によりポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。

#### 実施例16

実施例13で得られたポリグリセリン分画物225.2gとオレイン酸74.2gから実施例2と全く同じ工程によりポリグリセリンオレイン酸を得た。

#### 実施例17

後述する比較例5のポリグリセリン反応物を原料として0.4 torr、240℃の条件にて分子蒸留を行いポリグ



リセリン分画物を得た。得られたポリグリセリン分画物の組成についてトリメチルシリル化してガスクロマトグラフを用いて測定したところ、グリセリン0%, 重合度2のポリグリセリン22%, 重合度3のポリグリセリン6%, 重合度4から11のポリグリセリン69%, 重合度11より大きなポリグリセリン3%であった。

【0020】1リットルの四ツロフラスコにリシノール酸500gと水酸化ナトリウム0.8gを入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら210℃で反応して縮合リシノール酸を得た。この縮合物の酸価は33.8であった。ここへ分子蒸留して得たポリグリセリン分画物60.5gを加え、窒素気流下で生成水を除去しながら250℃で反応してポリグリセリン縮合リシノール酸エステルを得た。このエステルの酸価は0.2であった。

#### 実施例18

500ミリリットルの四ツロフラスコに実施例17で得たポリグリセリン分画物210g、イソステアリン酸90gおよびリン酸三カリウム0.1gを入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら250℃で反応し、反応後0.3ミリリットルのリン酸を加えてポリグリセリンイソステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は1.2であった。

#### 実施例19

実施例17で得られたポリグリセリン分画物225.2gとステアリン酸74.2gから実施例2と全く同じ工程によりポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は1.0であった。

#### 【0021】実施例20

実施例17で得られたポリグリセリン分画物225.2gとオレイン酸74.2gから実施例2と全く同じ工程によりポリグリセリンオレイン酸を得た。このエステルの酸価は1.0であった。

#### 実施例21

後述する比較例5のポリグリセリン反応物を原料として0.4 torr、240℃の条件にて分子蒸留を行い、さらに0.2 torr、255℃の条件にてポリグリセリン分画物を得た。得られたポリグリセリン分画物の組成についてトリメチルシリル化してガスクロマトグラフを用いて測定したところ、グリセリン0%, 重合度2のポリグリセリン1%, 重合度3のポリグリセリン2%, 重合度4から11のポリグリセリン89%, 重合度11より大きなポリグリセリン8%であった。1リットルの四ツロフラスコにリシノール酸500gと水酸化ナトリウム0.8gを入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら210℃で反応して縮合リシノール酸を得た。この縮合物の酸価は33.8であった。ここへ分子蒸留して得たポリグリセリン分画物60.5gを加え、窒素気流下で生成水を除去しながら250℃で反応してポリグリセリン縮合リシノール酸エステルを得た。このエステルの酸価は0.2であった。

#### 実施例22

500ミリリットルの四ツロフラスコに実施例21で得たポリグリセリン分画物210g、イソステアリン酸90gおよびリン酸三カリウム0.1gを入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら250℃で反応し、反応後0.3ミリリットルのリン酸を加えてポリグリセリンイソステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は1.2であった。

#### 【0022】実施例23

10 実施例21で得られたポリグリセリン分画物225.2gとステアリン酸74.2gから実施例2と全く同じ工程によりポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は1.0であった。

#### 実施例24

実施例21で得られたポリグリセリン分画物225.2gとオレイン酸74.2gから実施例2と全く同じ工程によりポリグリセリンオレイン酸を得た。このエステルの酸価は1.0であった。

#### 【0023】実施例25

20 後述する比較例5のポリグリセリン反応物を原料として0.08 torr、270℃にて1mg/分の水蒸気量にて流下薄膜減圧蒸留を行いポリグリセリン分画物を得た。得られたポリグリセリン分画物の組成についてトリメチルシリル化してガスクロマトグラフを用いて測定したところ、グリセリン0%, 重合度2のポリグリセリン14%, 重合度3のポリグリセリン7%, 重合度4から11のポリグリセリン73%, 重合度11より大きなポリグリセリン6%であった。1リットルの四ツロフラスコにリシノール酸500gと水酸化ナトリウム0.8gを入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら210℃で反応して縮合リシノール酸を得た。この縮合物の酸価は33.8であった。ここへ得られたポリグリセリン分画物60.5gを加え、窒素気流下で生成水を除去しながら250℃で反応してポリグリセリン縮合リシノール酸エステルを得た。このエステルの酸価は0.2であった。

#### 実施例26

500ミリリットルの四ツロフラスコに実施例25で得たポリグリセリン分画物210g、イソステアリン酸90gおよびリン酸三カリウム0.1gを入れ、窒素気流下で生成水を除去しながら250℃で反応し、反応後0.3ミリリットルのリン酸を加えてポリグリセリンイソステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は1.2であった。

#### 【0024】実施例27

実施例25で得られたポリグリセリン分画物225.2gとステアリン酸74.2gから実施例2と全く同じ工程によりポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は1.0であった。

#### 実施例28

50 実施例25で得られたポリグリセリン分画物225.2



gとオレイン酸74.2gから実施例2と全く同じ工程によりポリグリセリンオレイン酸を得た。このエステル  
の酸価は1.0であった。

#### 実施例29

後述する比較例5のポリグリセリン反応物を原料として  
ナトリウム型のスルホン酸基を有するイオン交換樹脂  
を充填したカラム4本を用いて疑似移動床型液体クロマ  
トグラフィーを行いポリグリセリン分画物を得た。得ら  
れたポリグリセリン分画物の組成についてトリメチルシリ  
ル化してガスクロマトグラフを用いて測定したところ、  
グリセリン0%, 重合度2のポリグリセリン0%,  
重合度3のポリグリセリン2%, 重合度4から11のポリ  
グリセリン93%, 重合度11より大きなポリグリセ  
リン5%であった。1リットルの四ツロフラスコにリシ  
ノール酸500gと水酸化ナトリウム0.8gを入れ、  
窒素気流下で生成水を除去しながら210℃で反応して  
縮合リシノール酸を得た。この縮合物の酸価は33.8  
であった。ここへ得られたポリグリセリン分画物60.  
5gを加え、窒素気流下で生成水を除去しながら250  
℃で反応してポリグリセリン縮合リシノール酸エステル  
を得た。このエステルの酸価は0.2であった。

#### 【0025】実施例30

500ミリリットルの四ツロフラスコに実施例29で得  
たポリグリセリン分画物210g, イソステアリン酸9  
0gおよびリン酸三カリウム0.1gを入れ、窒素気流  
下で生成水を除去しながら250℃で反応し、反応後  
0.3ミリリットルのリン酸を加えてポリグリセリンイ  
ソステアリン酸エステルを得た。このエステルの酸価は  
1.2であった。

#### 実施例31

実施例29で得られたポリグリセリン分画物225.2  
gとステアリン酸74.2gから実施例2と全く同じ工  
程によりポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。  
このエステルの酸価は1.0であった。

#### 実施例32

実施例29で得られたポリグリセリン分画物225.2  
gとオレイン酸74.2gから実施例2と全く同じ工程  
によりポリグリセリンオレイン酸を得た。このエステ  
ルの酸価は1.0であった。

#### 【0026】比較例1

5リットルの四ツロフラスコにグリセリン3000gと  
50%水酸化ナトリウム水溶液30gを入れ、窒素気流  
下で100torrの圧力で水を除去しながら240℃まで  
加熱し、20時間そのまま保持して、ポリグリセリン反  
応物を1870g得た。得られたポリグリセリン反応物  
の組成についてトリメチルシリル化してガスクロマトグ  
ラフを用いて測定したところ、グリセリン24%, 重合  
度2のポリグリセリン31%, 重合度3のポリグリセリ  
ン25%, 重合度4から11のポリグリセリン18%,  
重合度11より大きなポリグリセリン2%であった。1

リットルの四ツロフラスコにリシノール酸500gと水  
酸化ナトリウム0.8gを入れ、窒素気流下で生成水を  
除去しながら210℃で反応して縮合リシノール酸を得  
た。この縮合物の酸価は33.8であった。ここへ得ら  
れたポリグリセリン60.5gを加え、窒素気流下で生  
成水を除去しながら250℃で反応してポリグリセリン  
縮合リシノール酸エステルを得た。

#### 比較例2

500ミリリットルの四ツロフラスコに比較例1で得た  
ポリグリセリン210g, イソステアリン酸90gおよ  
びリン酸三カリウム0.1gを入れ、窒素気流下で生成  
水を除去しながら250℃で反応し、反応後0.3ミ  
リリットルのリン酸を加えてポリグリセリンイソステア  
リン酸エステルを得た。

#### 比較例3

比較例1で得られたポリグリセリン225.2gとステ  
アリン酸74.2gから比較例2と全く同じ工程により  
ポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。

#### 【0027】比較例4

比較例1で得られたポリグリセリン225.2gとオレ  
イン酸74.2gから比較例2と全く同じ工程によりポ  
リグリセリンオレイン酸を得た。

#### 比較例5

5リットルの四ツロフラスコに重合度2のポリグリセ  
リン3300gと50%水酸化ナトリウム水溶液800g  
を入れ、窒素気流下で水を除去しながら140℃まで加  
熱した。水の留出が終わった後ジクロロヒドリン640  
gを2時間かけて滴下し、副製した食塩を取り除きポリ  
グリセリン反応物を3240g得た。得られたポリグリ  
セリン反応物の組成についてトリメチルシリル化してガ  
スクロマトグラフを用いて測定したところ、グリセリン  
2%, 重合度2のポリグリセリン40%, 重合度3のポリ  
グリセリン41%, 重合度4から11のポリグリセリン  
15%, 重合度11より大きなポリグリセリン2%であ  
った。1リットルの四ツロフラスコにリシノール酸50  
0gと水酸化ナトリウム0.8gを入れ、窒素気流下で  
生成水を除去しながら210℃で反応して縮合リシノー  
ル酸を得た。この縮合物の酸価は33.8であった。こ  
こへ得られたポリグリセリン60.5gを加え、窒素気  
流下で生成水を除去しながら250℃で反応してポリグ  
リセリン縮合リシノール酸エステルを得た。

#### 【0028】比較例6

500ミリリットルの四ツロフラスコに実施例21で得  
たポリグリセリン210g, イソステアリン酸90gお  
よびリン酸三カリウム0.1gを入れ、窒素気流下で生  
成水を除去しながら250℃で反応し、反応後0.3ミ  
リリットルのリン酸を加えてポリグリセリンイソステア  
リン酸エステルを得た。

#### 比較例7

実施例21で得られたポリグリセリン225.2gとス

テアリン酸74、2gから実施例2と全く同じ工程によりポリグリセリンステアリン酸エステルを得た。

#### 比較例8

実施例21で得られたポリグリセリン225、2gとオレイン酸74、2gから実施例2と全く同じ工程によりポリグリセリンオレイン酸を得た。

#### 試験例1

市販の80%純度ビタミンE0.03重量部に実施例、\*

\*比較例で得られたポリグリセリン脂肪酸エステル0.4重量部を加え、加熱してよく混合した。その一部0.063重量部をとり、加温した水100ミリリットルを加えてよく攪拌し、分光光度計でその濁度を波長650nmの吸光度として測定した。結果を表1～2に示す。

【0029】

【表1】

		試験例 1	試験例 2	試験例 3	試験例 4	試験例 5	試験例 6
実施例1	縮合リシノール酸	0.09	○	○	○	○	○
実施例2	イソステアリン酸	1.11	○	○	○	○	○
実施例3	ステアリン酸	1.14	○	○	○	○	○
実施例4	オレイン酸	1.1	○	○	○	○	○
実施例5	縮合リシノール酸	0.06	○	○	○	○	○
実施例6	イソステアリン酸	0.08	○	○	○	○	○
実施例7	ステアリン酸	0.09	○	○	○	○	○
実施例8	オレイン酸	0.07	○	○	○	○	○
実施例9	縮合リシノール酸	0.07	○	○	○	○	○
実施例10	イソステアリン酸	0.08	○	○	○	○	○
実施例11	ステアリン酸	0.1	○	○	○	○	○
実施例12	オレイン酸	0.09	○	○	○	○	○
実施例13	縮合リシノール酸	0.05	○	○	○	○	○
実施例14	イソステアリン酸	0.06	○	○	○	○	○
実施例15	ステアリン酸	0.08	○	○	○	○	○
実施例16	オレイン酸	0.07	○	○	○	○	○
実施例17	縮合リシノール酸	0.1	○	○	○	○	○
実施例18	イソステアリン酸	0.12	○	○	○	○	○
実施例19	ステアリン酸	0.14	○	○	○	○	○
実施例20	オレイン酸	0.12	○	○	○	○	○

※ 試験例2、4、5、6において

○ : 分離なし

× : クリーム分離を認める

試験例3において

○ : 安定な分散

× : 水面に油層を認める

#### 【0030】試験例2

大豆白絞油280重量部に実施例、比較例で得られたポリグリセリン脂肪酸エステル1.2重量部を溶解しホモミキサーで5000rpmで攪拌下10%塩化ナトリウム溶液280重量部を加え、その後10000rpmで

2分間攪拌しW/O乳化物を得た。乳化物を60℃で3日間静置保存し、肉眼観察にて水層の分離を観察した。結果を表1～2に示す。

【0031】

【表2】

		試験例 1	試験例 2	試験例 3	試験例 4	試験例 5	試験例 6
実施例21	縮合リシノール酸	0.03	○	○	○	○	○
実施例22	イソステアリン酸	0.04	○	○	○	○	○
実施例23	ステアリン酸	0.05	○	○	○	○	○
実施例24	オレイン酸	0.04	○	○	○	○	○
実施例25	縮合リシノール酸	0.08	○	○	○	○	○
実施例26	イソステアリン酸	0.09	○	○	○	○	○
実施例27	ステアリン酸	0.1	○	○	○	○	○
実施例28	オレイン酸	0.09	○	○	○	○	○
実施例29	縮合リシノール酸	0.02	○	○	○	○	○
実施例30	イソステアリン酸	0.03	○	○	○	○	○
実施例31	ステアリン酸	0.04	○	○	○	○	○
実施例32	オレイン酸	0.03	○	○	○	○	○
比較例1	縮合リシノール酸	0.32	○	×	×	×	○
比較例2	イソステアリン酸	0.37	○	×	○	×	×
比較例3	ステアリン酸	0.45	×	×	○	×	○
比較例4	オレイン酸	0.41	×	×	×	×	×
比較例5	縮合リシノール酸	0.27	○	×	○	×	○
比較例6	イソステアリン酸	0.33	○	○	○	×	×
比較例7	ステアリン酸	0.44	×	×	×	×	○
比較例8	オレイン酸	0.38	×	×	○	×	×

※ 試験例2, 4, 5, 6において

○ : 分離なし

× : クリーム分離を認める

試験例3において

○ : 安定な分散

× : 水面に油層を認める

### 【0032】試験例3

水100重量部に実施例、比較例で得られたポリグリセリン脂肪酸エステル1.5重量部を溶解し、ホモミキサーで5000rpmで攪拌下ホホバ油50重量部を加え、その後10000rpmで2分間攪拌しO/W乳化物を得た。乳化物各1ミリリットルを水100ミリリットルに添加し、肉眼観察にて水への分散状態を観察した。結果を表1〜2に示す。

### 試験例4

水100重量部に実施例、比較例で得られたポリグリセリン脂肪酸エステル1重量部を加え、60℃で加温溶解した。これをホモミキサーにて5000rpmで攪拌下、60℃に加温した大豆白絞油100重量部を加え、その後10000rpmで2分間攪拌しO/W乳化物を得た。得られた2つの乳化物を80℃で12時間放置し、肉眼観察にて水層の分離を観察した。結果を表1に示す。

### 試験例5

水100重量部に実施例、比較例で得られたポリグリセリン脂肪酸エステル1重量部を加え、60℃で加温溶解した。これをホモミキサーにて5000rpmで攪拌下、60℃に加温した大豆白絞油100重量部を加え、その後10000rpmで2分間攪拌しO/W乳化物を得た。得られた2つの乳化物をオートグレーブ中で12

0℃で30分処理し、肉眼観察にて水層の分離を観察した。結果を表1に示す。

### 試験例6

クエン酸にてpH3.0に調整した水100重量部に実施例、比較例で得られたポリグリセリン脂肪酸エステル1重量部を加え、60℃で加温溶解した。これをホモミキサーにて5000rpmで攪拌下、60℃に加温した大豆白絞油100重量部を加え、その後10000rpmで2分間攪拌しO/W乳化物を得た。得られた乳化物を25℃にて120日保存し、肉眼観察にて水層の分離を観察した。結果を表1に示す。

【0033】本発明の実施態様ならびに目的生成物を挙げれば以下のとおりである。

(1) ポリグリセリン反応物の低分子反応物を除去して得られたポリグリセリン分画物とそれに続く脂肪酸とのエステル化により得られるその脂肪酸エステルおよびその製造方法。

(2) 重合度2以下の低分子反応物を10%以下に減少させることを特徴とする前記(1)のポリグリセリン分画物とその脂肪酸エステルおよびその製造法。

(3) 重合度2以下の低分子反応物を1%以下に減少させることを特徴とする前記(1)のポリグリセリン分画物とその脂肪酸エステルおよびその製造法。

(4) 重合度3以下の低分子反応物を30%以下に減少

させることを特徴とする前記(1)のポリグリセリン分画物とその脂肪酸エステルおよびその製造法。

(5) 重合度3以下の低分子反応物を3%以下に減少させることを特徴とする前記(1)のポリグリセリン分画物とその脂肪酸エステルおよびその製造法。

(6) 分子蒸留によって低分子反応物を除去することを特徴とする前記(1)のポリグリセリン分画物とその脂肪酸エステルおよびその製造方法。

(7) 水蒸気をキャリアーとして使用する減圧蒸留によって低分子反応物を除去することを特徴とする前記

(1)のポリグリセリン分画物とその脂肪酸エステルおよびその製造方法。

(8) 疑似移動床型液体クロマトグラフィーによって低分子反応物を除去することを特徴とする前記(1)のポリグリセリン分画物とその脂肪酸エステルおよびその製造方法。

【0034】

【発明の効果】上記実施例で証明した様に本発明によれば、本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルは強力な可溶化、耐塩乳化、耐酸乳化、耐熱乳化の能力を有し、食品、医薬品、化粧品分野で今まで不可能であった完全な可溶化物や安定な乳化物の製造が可能となることは明白である。